Münster 1937 No 2
Münster1937No 2
Phil DiSS

Chemie

Beiträge zur Kenntnis des Volumens und der Refraktion gelöster Stoffe

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster

vorgelegt von

Johannes Bresser
aus Wanne i. W.

Großbetrieb für Dissertationsdruck von Robert Noske in Borna-Leipzig

Tag der mündlichen Prüfung: 4. Juni 1926

Dekan: Herr Professor Dr. Benecke
Referent: Herr Professor Dr. Ley

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547223_0157

Inhalt.

Seite

A. Einleitung: Geschichtliches 1
Begriff des Lösungsvolumens 2
Begriff der Molekularrefraktion 3

B. Hauptteil.

I. Essigsäuren. Trichlor-, Monochlor- und Essigsäure.
a) Volumverhältnisse in Lösung 5
b) Molekularrefraktion 8
c) Einfluß der elektrolytischen Dissoziation 10

II. Aminosäuren. Glykokoll, Betain.
a) Lösungsvolumen 13
b) Molekularrefraktion 14
c) Einfluß des Hydratwassers, untersucht am Succinimid . . 16

III. Nichtelektrolyte. Harnstoff, Acetamid 18
Konzentrations-(Lösungsmittel-)Einfluß 20

IV. Zusammenfassung.
a) Erörterung der Ergebnisse im Hinblick auf die Anschauungen von Hallwachs und Röhrs 21
b) Einfluß des H-Ions auf die Refraktion 23
c) Einfluß des Lösungsmittels auf φ und MR 24
d) Gültigkeit von Nernsts Theorie der Elektrostriktion. Heydweillers Anschauungen angewandt auf die hier erlangten Ergebnisse.
Andere Einflüsse auf das Lösungsvolumen 24

C. Methode 25

D. Präparate 28

Anhang: Raumerfüllungszahlen nach Lorenz-Herz 30

A. Einleitung.

Geschichtliches.

Das Problem der Raumerfüllung der Stoffe begegnet schon seit langem starkem Interesse. Der erste, der sich eingehend mit den Volumverhältnissen chemischer Verbindungen beschäftigte, war Kopp. Er und seine Nachfolger wiesen nach, daß das Molekularvolumen, d. h. der Quotient aus dem Molekulargewicht und der Dichte flüssiger organischer Verbindungen $V_m = \frac{M}{d}$, gemessen bei deren Siedepunkte, additives Verhalten zeigt. Es ist berechenbar aus der Summe der Atomvolumina, d. h. von Konstanten, die ihrerseits auf empirischem Wege aus den praktisch ermittelten V_m-Werten abgeleitet sind. Dabei sind auch bestimmte konstitutive Einflüsse wie Art der Bindung der Atome, Doppelbindungen usw. zu berücksichtigen. Spätere genauere Untersuchungen stellten fest, daß der Koppschen Regel nur angenäherte Gültigkeit zukommt, und daß häufig durch andere Einflüsse das additive Verhalten verdeckt wird. Deshalb wurde ein anderer Weg zur Untersuchung der Volumverhältnisse eingeschlagen; dieser geht aus von den gelösten Stoffen.

Lösungsvolumen.

Systematische Untersuchungen in dieser Richtung verdanken wir in erster Linie Traube[1]). Die genauesten Messungen des „Lösungsvolumens" (Definition weiter unten) wurden von Kohlrausch und Hallwachs[2]) ausgeführt, die wässerige Lösungen bis zu großen Verdünnungen untersuchten. Sie fanden, daß mit zunehmender Verdünnung sowohl bei Elektrolyten wie bei Nichtelektrolyten eine zum Teil erhebliche Kontraktion eintritt.

---

[1]) Traube, Ber. d. Deutschen Chem. Ges. 25, 2524 (1892); 27, 3173 (1894); Ztschr. f. anorg. Chemie 8, 12 (1895).

[2]) Kohlrausch u. Hallwachs, Ann. d. Pphys. 53, 14 (1894).

Bei der Lösung eines Stoffes in einem Medium beeinflussen sich gelöster Stoff und Lösungsmittel gegenseitig. Der gelöste Stoff kann den verschiedensten Veränderungen unterliegen, Änderung des Assoziationsgrades, Dissoziation (etwa bei Elektrolyten), Solvatbildung u. a. Ebenso wird aber im allgemeinen auch der Zustand des Lösungsmittels durch den Lösungsvorgang irgendeine Veränderung erfahren. In der Regel werden daher sowohl die Raumverhältnisse des Solvens als auch des gelösten Stoffes gleichzeitig verändert werden. Dadurch werden die Verhältnisse ziemlich kompliziert, da man aus der experimentell bestimmten Gesamtänderung nicht ohne weiteres den Anteil der Komponenten ermitteln kann.

Mit Traube kann man nun annehmen, daß diese Änderung nur das Volumen des gelösten Stoffes betrifft und auf diese Weise das sog. molekulare Lösungsvolumen bestimmen als:

$$\varphi = \frac{M+L}{d} - \frac{L}{d_0},$$

worin d und d_0 die Dichten der Lösung und des Lösungsmittels, M das Molekulargewicht des gelösten Stoffes und L die Menge Lösungsmittel auf ein Mol des gelösten Stoffes bedeutet. Traube [3]) fand, daß die Kontraktion, die ein g-Mol eines beliebigen Nichtelektrolyten in verdünnter wässeriger Lösung hervorruft, unabhängig ist von der Natur des gelösten Stoffes, proportional der Konzentration erfolgt und im Mittel 13,5 cm^3 beträgt.

In Ausdehnung der Untersuchungen auf Elektrolyte kommt er dann zu dem Ergebnis, daß auch gleichwertige Ionen in Wasser gleiche Kontraktionen bewirken, und zwar bei binären Elektrolyten, bezogen auf vollständige Dissoziation im Mittel 12,5 cm^3. Diese Kontraktion soll nun aber keine Folge der Ionenwirkung sein, sondern sie soll gerade durch ihre Druckwirkung die Ladung der Ionen bedingen. Diese Druckverhältnisse wurden eingehend von Tammann [4]) studiert. Er fand, daß in 0,2—4 normalen Lösungen die Zunahme des sog. inneren Druckes, berechnet aus den Koeffizienten der Kompression, Dilatation und inneren Reibung, proportional der Konzentration ist, und daß zwar die Druckwirkungen nicht unabhängig sind von der Art der Ionen, daß aber kein prinzipieller Unterschied besteht zwischen Leitern und Nichtleitern. Daraus schloß er, daß nicht die elektrische Ladung der

[3]) Traube, Der Raum der Atome, Samml. Ahrens (1899).
[4]) Tammann, Ztschr. f. phys. Chemie 16 (1895).

Ionen die Ursache der Druckzunahme sei, sondern daß bestimmte „chemische Affinitäten“ sowohl bei Ionen als auch bei ungeladenen Molekülen kontrahierend auf das Lösungsmittel wirkten. Zu ganz anderen Anschauungen über das Wesen dieser Kontraktion und die von Tammann festgestellten Druckveränderungen kommen Drude und Nernst [5]). Sie erklären diese Erscheinungen mit der Wirkung des durch die Ionenspaltung entstehenden elektrostatischen Feldes auf die Lösungsmittel-Moleküle und geben auch eine eingehende Begründung ihrer Ansichten mit Hilfe der Clausius-Mossottischen Theorie der Dielektrika. Auf Grund eigener Beobachtungen und Berechnungen nach Ergebnissen anderer Arbeiten kommt Nernst zu dem Schluß, daß die „Elektrostriktion“, d. h. die auf vollständige Dissoziation bezogene, durch ein g-Mol bewirkte Kontraktion im Mittel 11 cm^3 beträgt. Die Einwände Tammanns und Traubes bezüglich des Verhaltens der Nichtelektrolyte sucht Nernst [6]) zu entkräften durch Annahme von Zwitterionen, die natürlich auch Kontraktion bewirken müßten.

Molekularrefraktion.

Ein zweites Maß für die Raumerfüllung wird durch den Brechungsexponenten bestimmt. Nach der Clausius-Mossottischen Theorie berechnet sich die Dielektrizitätskonstante nach der Formel

$$K = \frac{1 + 2v}{1 - v},$$

worin v den von den Molekülen wirklich eingenommenen Bruchteil des Gesamtvolumens bedeutet. Dieses Volumen ist dann

$$v = \frac{K - 1}{K + 2}.$$

Nach der elektromagnetischen Lichttheorie ist nun aber $K = n^2$, wo n der Brechungsexponent für unendlich lange Wellen ist, das Volumen also

$$v = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}.$$

Der Ausdruck

$$\frac{1}{d} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2},$$

[5]) Drude u. Nernst, Ztschr. f. phys. Chemie 15, 79 (1894).
[6]) Nernst, Lehrbuch 8—10. Aufl. 1921 S. 449.

als spezifische Refraktion R bezeichnet, gibt nach der Definition den Raum an, den 1 g ausfüllt, und die Molekularrefraktion, das Produkt aus spezifischer Refraktion und Molekulargewicht, bezeichnet das wahre Volumen eines g-Mols. Dieser von Lorenz-Lorentz eingeführte Ausdruck ist ein Maß für das Kernvolumen der Moleküle, während das größere Lösungsvolumen nach Traube die Summe der Atomschwingungsräume angibt. Nach diesem Zusammenhang der beiden Größen sollten gewisse Beziehungen zwischen ihnen bestehen, vorausgesetzt, daß bestimmte Einflüsse z. B. beim Lösungsvorgang sich bei beiden in ähnlicher Weise äußern. Eine Reihe Arbeiten befaßte sich schon mit dem Aufsuchen dieser Beziehungen. Man beschränkte sich dabei aber häufig auf die Untersuchung sehr verdünnter Lösungen und griff einige Konzentrationen willkürlich heraus, um daraus oft weitgehende Schlüsse zu ziehen.

In letzter Zeit haben Lorenz und Herz [7]) die Frage der Raumerfüllung von einer anderen Seite aus zu lösen versucht. Sie vergleichen die Raumerfüllung bei übereinstimmenden Zuständen und bedienen sich dabei sog. Raumerfüllungszahlen $\psi = \frac{\Phi}{V}$; darin bedeutet Φ den von den Molekülen eingenommenen Raum, also dasselbe, was durch die Lorenz-Lorentzsche Refraktionsformel charakterisiert wird. V ist das Gesamtvolumen, das der Stoff einnimmt, das Mol-Volumen. Die Zurückführung auf übereinstimmende Zustände geschieht durch Einsetzen der entsprechenden Volumina. Auf diese Weise werden Raumerfüllungszahlen erhalten für den kritischen Punkt, Siedepunkt, Schmelzpunkt und Nullpunkt. Das Mittel zur Berechnung von ψ geben die Zustandsgleichungen, welche die Abweichungen vom idealen Gaszustand berücksichtigen und möglichst weiten Geltungsbereich haben.

Einen anderen Weg gestattet die kinetische Gastheorie (Formeln für die mittlere Weglänge, innere Reibung usw.). Schließlich wird das ganze Problem mit der Ionenbeweglichkeit verknüpft. Hier interessiert indessen hauptsächlich der Vergleich mit der in der vorliegenden Arbeit benutzten optischen Methode. Da zeigt sich denn, daß die auf Grund der Clausius-Mossotischen Theorie gefundenen Werte für die Raumerfüllung nicht wesentlich von den von Lorenz und Herz [8]) gefundenen Werten abweichen.

---

[7]) Zusammengefaßt in der Monographie von Lorenz: „Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit", 1922.

[8]) Lorenz u. Herz, Ztschr. f. anorg. Chemie 127, 205.

Ein Versuch, die hier gefundenen φ- und MR-Werte zur Erlangung von Raumerfüllungszahlen im Sinne von Herz und Lorenz zu verwerten, ist für einige der untersuchten Stoffe im Anhang durchgeführt. Auf die neueren Arbeiten von Heydweiller, Röhrs u. a. sowie deren Folgerungen wird an geeigneter Stelle näher eingegangen werden (s. S. 21, 24).

Zweck der vorliegenden Arbeit ist nun, die Volum- und Refraktions-Verhältnisse an Stoffen, die zu verschiedenen Gruppen gehören, über einen möglichst weiten Konzentrationsbereich zu verfolgen. Auf die Untersuchung stark verdünnter Lösungen mußte dabei leider aus praktischen Gründen verzichtet werden. Die Auswahl der untersuchten Substanzen erfolgte weiter von dem Gesichtspunkte aus, Anschluß an schon vorliegende Vergleichswerte und verdünnte Lösungen zu bekommen.

B. Hauptteil.

I. Essigsäuren.

a) Volumverhältnisse.

Zunächst wurde eine Gruppe verschieden starker Säuren gemessen: Trichloressigsäure, Monochloressigsäure und Essigsäure, deren Dissoziationskonstanten sind: 1,21; 0,155; 0,000018. Es müßte, wenn ein Einfluß der elektrolytischen Dissoziation vorhanden ist, sich ein erheblicher Unterschied in dem Verhalten der drei Säuren ergeben. Die untersuchten Lösungen erstreckten sich über einen Bereich von 0,5 bis 90 bzw. 100%. Für Trichloressigsäure ergibt sich mit zunehmender Verdünnung eine regelmäßige, bedeutende Abnahme des Lösungsvolumens. Es ist bei

$$89\,\% \quad \varphi = 96{,}46 \ \text{cm}^3$$
$$0{,}5\,\% \quad \varphi = 82{,}0 \ \text{cm}^3$$

Die Abnahme beträgt also etwa 14,5 cm^3. Die Kurve läuft auf einen Wert 97,5 für feste Trichloressigsäure zu. Das entspräche der Dichte 1,676. Die Dichte d 46/15 ist 1,617 und entspricht dem Molekularvolumen 101. Es ist wahrscheinlich, daß die auf 20°/4 bezogene Dichte bzw. das daraus berechnete Molekularvolumen sich gut der Kurve einfügen würde. Ein bedeutend flacherer Verlauf der Vol.-Kurve zeigt sich bei äthylalkoholischen Lösungen. Der für 100% extrapolierte Wert ist identisch mit dem für wäßrige Lösungen, während für 0,5prozentige Lösung sich eine be-

deutende Differenz zeigt. Gegenüber 82 cm³ in Wasser ist das Lösungsvolumen in Äthylalkohol 92 cm³.

Tabelle I.

Trichloressigsäure in H_2O.

				MR			
p	m	$d\ ^{20}/_4$	H_α	D	H_β	H_γ	φ
4,029	0,251	1,01844	28,63	28,80	29,17	29,15	83,07
7,859	0,499	1,03817	28,59	28,75	29,14	29,43	83,56
15,101	0,995	1,07694	28,52	28,62	29,03	29,32	84,46
28,480	2,008	1,15180	28,34	28,47	28,84	29,14	87,05
39,972	2,984	1,21954	28,19	28,33	28,69	28,99	89,37
50,587	3,983	1,28642	28,09	28,25	28,60	—	91,19
60,211	4,972	1,34924	28,01	28,15	28,50	28,78	92,96
68,828	5,951	1,41258	27,93	28,08	28,43	28,67	93,92
89,359	8,624	1,57694	27,76	27,89	28,24	28,52	96,46
homogen	$d\ ^{46}/_{15}$	1,617	ber. 27,43	27,57	27,90	28,16	97,5 (extrapol.)
0,5202	1,000849						82,0
1,019	1,00332						82,4

			n	
p	H_α	D	H_β	H_γ
4,029	1,33633	1,33821	1,34244	1,34581
7,859	1,34145	1,34337	1,34770	1,35112
15,101	1,35126	1,35315	1,35773	1,36129
28,480	1,36929	1,37143	1,37619	1,38008
39,972	1,38479	1,38693	1,39209	1,39625
50,587	1,39960	1,40201	1,40737	—
60,211	1,41295	1,41537	1,42096	1,42552
68,828	1,42650	1,42901	1,43493	1,43929
89,359	1,46082	1,46235	1,46910	1,47435

Tabelle Ia.

Trichloressigsäure in C_2H_5OH.

				MR		
p	$d\ ^{20}/_4$	H_α	D	H_β	H_γ	φ
9,416	0,83524	27,91	28,01	28,42	28,73	92,57
23,817	0,91077	27,87	28,00	28,38	28,67	93,24
43,339	1,03683	27,80	27,93	28,29	28,61	93,86

			n	
p	H_α	D	H_β	H_γ
9,416	1,36636	1,36823	1,37261	1.37628
23,817	1,37752	1.37947	1,38413	1,38797
43,339	1,38568	1,39773	1,40279	1,40713

Für Trichloressigsäure können verschiedene Arbeiten zum Vergleich herangezogen werden. Carrara und Levi [9]) bestimmten das Lösungsvolumen unterhalb 0,5 molar in Wasser, Äthylalkohol, Methylalkohol und Azeton. Sie fanden auch in nichtwäßrigen Lösungsmitteln eine Abnahme des Lösungsvolumens mit zunehmender Verdünnung. Allerdings finden sich bei ihren Werten einige nicht zu erklärende Sprünge. Für wässrige Lösungen werden z. B. folgende Werte angegeben:

0,26	molar	Mol. Lös.-Vol.	85,44
0,13	„	bei 25°	86,67
0,065	„		86,74
0,0325	„		90,13

Ähnliche Unstimmigkeiten enthalten die Angaben für äthylalkoholische Lösungen. Es ist jedoch sehr unwahrscheinlich und steht in Widerspruch mit allen Erfahrungen, daß bei großer Verdünnung das Lösungsvolumen wieder zunimmt. Ein wesentlich besserer Anschluß wird bei den Werten erreicht, die Hallwachs [10]) angibt für $^1/_{64}$ bis 5 fach molare wässrige Lösungen bei 12,5°. Eine Gegenüberstellung mit den von mir bei 20° gefundenen Werten ergibt nur geringe Differenzen:

5	m	nach Hallwachs	92,34;	gef. bei 20°	92.90
0,25	m	„ „	82,77;	„ „ 20°	82,80

Die Kurve für das Lösungsvolumen φ der Monochloressigsäure hat einen weniger steilen Verlauf. Um hier Vergleiche zu ermöglichen, wurde ein Konz.-Intervall von 85% bis 5% gewählt. In diesem Intervall wächst φ nur um 4,46 cm³, nämlich von 60,2 bis 64,66. Erst unterhalb 5% beginnt ein stärkerer Abfall der φ-Werte, der nach Kohlrausch-Hallwachs [11]) bei einer 0,0025 molaren Lösung zu dem Volumen 55,44 führt. Das für die homogene Säure extrapolierte Molekularvolumen ist 65,7 und entspricht einer Dichte 1,438, während das für d $18°/4 = 1{,}65$ berechnete Volumen nur 57,24 beträgt. Es liegt also noch unterhalb des für 0,5% gefundenen Lösungsvolumens.

Die dritte in dieser Gruppe untersuchte Säure war die Essigsäure. Der Charakter der φ-Kurve ist ähnlich dem der Monochloressigsäure. Einem Konzentrationsbereich von 0,5 bis 100% ent-

---

[9]) Carrara u. Levi, Gazz. Chim. Ital. 30. II. 197.
[10]) Hallwachs, Ann. d. Physik 68, 37.
[11]) Kohlrausch u. Hallwachs, Ann. d. Phys. 53, 30.

spricht eine Volumdifferenz von etwa 6 cm³. Im letzten Teile biegt die Kurve stärker nach oben um entsprechend dem Dichtemaximum bei 78%. Erst unterhalb 1% scheint das Lös.-Vol. eine stärkere Verminderung zu erfahren. Wie bei der Trichloressigsäure ist in äthylalkoholischer Lösung das Lös.-Vol. durchweg größer. Für 0,5%ige Lösungen ist der Unterschied etwa 4,5 cm³. Die beiden Kurven treffen sich in dem Werte für die homogene Essigsäure. Die nach den von Oudemans [12]) gegebenen Dichten berechneten Lösungsvolumina fallen mit den hier gefundenen zusammen.

b) Molekularrefraktion.

In bezug auf die Molekularrefraktion MR weisen die drei Säuren ähnliche Unterschiede auf wie hinsichtlich des Lösungsvolumens. Während bei der Trichloressigsäure entsprechend dem Gang des Lösungsvolumens die Molekularrefraktion stetig wächst, bleibt sie bei der Monochloressigsäure und Essigsäure praktisch konstant. Die Verhältnisse werden durch folgende Tabelle veranschaulicht:

	für 5%	für 100%	Δ_{MR}
CCl_3COOH	28,62	27,68	0,94
$CH_2ClCOOH$	17,69	17,65	0,04
CH_3COOH	12,95	12,93	0,02

Die Refraktionen beziehen sich auf die H_α-Linie. Die für die ungelösten Säuren extrapolierten Werte der Molekularrefraktion liegen durchweg etwas unter den berechneten. Die Differenzen sind allerdings gering und liegen in Anbetracht der durch Anwendung der Mischungsregel bedingten Ungenauigkeit innerhalb der von Roth-Eisenlohr [13]) angegebenen Fehlergrenze, die auf ein Molekulargewicht von 100 umgerechnet 0,2 Einheiten beträgt. Die Differenzen sind:

für Trichloressigsäure 0,22
„ Monochloressigsäure . . . 0,1
„ Essigsäure 0,1

Die letzte Differenz geht direkt aus der Messung hervor und ist lange bekannt.

---

[12]) Landolt-Börnstein, Tabellen.
[13]) Roth-Eisenlohr, Refraktometrisches Hilfsbuch.

Tabelle II.

Monochloressigsäure in H_2O.

MR

p	$d^{20}/_4$		H_α	D	H_β	H_γ	φ
4,433	1,01461		17,71	17,78	17,98	18,15	60,18
9,317	1,03277		17,69	17,80	18,00	18,13	60,67
42,433	1,16507		17,68	17,77	17,96	18,12	62,71
81,579	1,34625		17,66	17,74	17,94	18,11	64,66
72,191	1,30086		17,66	17,74	17,94	18,10	64,15
homogen	$d^{18}/_4$ 1,65	ber.	17,75	17,84	18,04	18,21	

n

p	H_α	D	H_β	H_γ
4,433	1,33577	1,33762	1,34182	1,34514
9,317	1,34078	1,34273	1,34699	1,35033
42,433	1,37701	1,37906	1,38388	1,38773
81,579	1,42572	1,42803	1,43360	1,43818
72,191	1,41360	1,41582	1,42123	1,42551

Tabelle III.

Essigsäure in H_2O.

MR

p	$d^{20}/_4$		H_α	D	H_β	H_γ	φ
5,856	1,0067		12,95	12,97	13,12	13,27	51,50
48,743	1,05665		12,94	13,01	13,15	13,27	53,32
homogen	1,04973		12,93	12,98	13,12	13,24	57,19
		ber.	13,03	13,09	13,23	13,35	
0,513	0,99899						51,20
1,157	0,99993						51,31
1,0	0,9997						5129
35,0	1,0437	mit Dichteangaben von Oudemans ber.					52,75
65,0	1,0667						54,20
90,0	1,0660						55,89

n

p	H_α	D	H_β	H_γ
5,856	1,33541	1,33720	1,34140	1,34479
48,743	1,36254	1,36456	1,36917	1,37284
homogen	1,36994	1,37190	1,37655	1,38044

Tabelle IIIa.

Essigsäure in C_2H_5OH.

MR

p	$d^{20}/_4$	H_α	D	H_β	H_γ	φ
10,571	0,81462	13,02	13,07	13,23	13,33	55,78
50,065	0,90999	12,97	13,03	13,18	13,30	56,15
78,004	0,98652	12,97	13,03	13,18	13,29	56,63

n

p	H_α	D	H_β	H_γ
10,571	1,36167	1,36350	1,36778	1,37129
50,065	1,36793	1,36976	1,37420	1,37802
78,004	1,37097	1,37279	1,37752	1,38119

c) Dissoziationseinfluß.

Betrachten wir nun die gefundenen Werte vom Standpunkte der elektrolytischen Dissoziation, so nimmt Trichloressigsäure vor den beiden anderen eine Sonderstellung ein. Zum Zwecke des Vergleichs etwaiger Dissoziationseinflüsse wurden die Dissoziationsgrade nach den Leitfähigkeitsangaben verschiedener Autoren berechnet. Für Trichloressigsäure und Monochloressigsäure liegen hier Messungen konzentrierter Lösungen von Mameli [14]) vor. Die Angaben beziehen sich auf 25°, doch dürften die daraus berechneten α-Werte nicht sehr von denen bei 20° abweichen. Die Rechnung führt zu folgenden Werten:

I. Trichloressigsäure.

	p	Lös.-Vol. φ 20°	α 25°
1.	5,64	82,9	0,812
2.	40,0	89,37	0,215
3.	60,67	93,0	0,062

Wesentlich anders liegen die Dinge bei Monochloressigsäure und Essigsäure.

II. Monochloressigsäure.

	p	Lös.-Vol. φ 20°	α 25°
1.	5,148	60,2	0,053
2.	21,09	61,4	0,019
3.	59,97	63,5	0,0019

[14]) Mameli, Gazz. Chim. Ital. 41. I. 294.

Zur Berechnung der Dissoziationsgrade der Essigsäure dienten die Leitfähigkeitsmessungen von Kohlrausch [15]), die sich auf 18° beziehen. Der Vergleich führt zu folgendem Ergebnis:

III. Essigsäure.

	p	Lös.-Vol. φ 20°	α 18°
1.	0,3	51,15	0,018
2.	1	51,3	0,010
3.	5	51,4	0,0042
4.	20	52,1	0,0013

Größere Dissoziationsgrade besitzt in dem gemessenen Konzentrationsbereich nur Trichloressigsäure, während bei den anderen Säuren α nicht über 0,05 hinauskommt. Berechnet man aus diesen Werten nach Nernst [16]) die Elektrostriktion $\frac{\Delta\varphi}{\Delta\alpha}$, so erhält man für Trichloressigsäure einen Wert, der mit den bei anderen Elektrolyten erhaltenen ziemlich gut übereinstimmt, während Essigsäure und Monochloressigsäure ganz unmögliche Werte ergeben. Das ist nicht weiter verwunderlich, wenn man bedenkt, daß bei der Monochloressigsäure einem Unterschied des Dissoziationsgrades von nur 0,051 ein solcher des Lösungsvolumens von 3,3 cm³ gegenübersteht. Im einzelnen ergibt die Rechnung folgende Werte:

für Trichloressigsäure (aus 1 u. 3)

$$\frac{\Delta\varphi}{\Delta\alpha} = 13{,}47 \text{ cm}^3$$

für Monochloressigsäure (aus 1 u. 3)

$$\frac{\Delta\varphi}{\Delta\alpha} = 64{,}58 \text{ cm}^3$$

für Essigsäure (aus 1 u. 4)

$$\frac{\Delta\varphi}{\Delta\alpha} = 56{,}88 \text{ cm}^3$$

Aus diesen Werten geht klar hervor, daß bei Essigsäure und Monochloressigsäure die Abnahme des Lösungsvolumens nicht auf

---

[15]) Kohlrausch-Holborn.
[16]) Drude u. Nernst, Ztschr. f. phys. Chemie 15, 79.

den Einfluß der elektrolytischen Dissoziation zurückgeführt werden kann. Um diesen Einfluß festzustellen, müßten sehr viel verdünntere Lösungen untersucht werden. Dies ist für Monochloressigsäure von Polowzow [17]) ausgeführt worden. Er fand für ein 1 g-Mol auf vollständige Dissoziation bezogen eine Kontraktion von 9,4 bis 10,4 cm³. In konzentrierteren, schwach dissoziierten Lösungen wird der Einfluß der Ionen jedenfalls vollständig überlagert von anderen Einflüssen, die in diesem Konzentrationsbereich stärker sind. Dieser Konzentrationseinfluß kann zurückzuführen sein auf Hydratbildung oder Hydratation. Dafür spricht vielleicht auch die Diskrepanz zwischen den durch Extrapolation der Lösungsvolumina ermittelten und den aus der Dichte berechneten Mol-Volumina (s. $CH_2ClCOOH$). Als Beispiel für das Verhalten eines starken Elektrolyten sei noch das Kochsalz angeführt. Die Dichteangaben wurden den Landolt-Börnsteinschen Tabellen entnommen und beziehen sich auf 20°. Die zur Berechnung der Dissoziationsgrade benutzten Leitfähigkeiten bei 18° entstammen den Tabellen von Kohlrausch-Holborn. Die Kurve für das Lösungsvolumen zeigt ähnlichen Charakter wie die für Trichloressigsäure. Den Dissoziationseinfluß zeigt folgende Tabelle:

Chlornatrium.

	p	Lös.-Vol. φ 20°	α 18°
1.	5	17,9	0,697
2.	10	18,8	0,607
3.	20	20,5	0,458
4.	26		0,371
5.	26,4	21,4	0,365

Aus 1 u. 5 berechnet sich die Elektrostriktion zu 10,54 cm³. Der für Trichloressigsäure gefundene Wert enthält jedenfalls auch noch den Konzentrationseinfluß. Könnte dieser Einfluß eliminiert werden, so würden wahrscheinlich die Differenzen für das Maß der Elektrostriktion verschwinden.

Es bleibt noch der Einfluß der Dissoziation auf die Molekularrefraktion zu erwähnen. Daß der Abnahme der φ-Werte bei Monochloressigsäure und Essigsäure keine entsprechende Änderung der Molekularrefraktion gegenübersteht, spricht dafür, daß der Einfluß auf das Brechungsvermögen in erster Linie dem H-Ion zukommt. Das muß sich bei der stark dissoziierten Trichloressig-

[17]) Polowzow, Ztschr. f. phys. Chemie 75, 513.

säure am ehesten äußern. So ist denn auch hier in dem untersuchten Intervall die Differenz 0,94 gegenüber 0,04 und 0,02 bei den beiden anderen Säuren.

II. Aminosäuren.

Nach der heute geltenden Anschauung über die Konstitution der Aminosäuren müßte sich bei ihnen der Einfluß der elektrischen Ladung auf das Lösungsmittel verhältnismäßig deutlich nachweisen lassen. Nach Bjerrum [18]) sind die Aminosäuren als Dipole aufzufassen, wonach dem Glykokoll z. B. die Formel zukäme

$$^{+}{}_{3}HNCH_2COO^{-}$$

In Lösung sind diese Säuren zum größten Teil als Zwitterionen vorhanden, deren positive und negative Ladung sich gegenseitig kompensieren. Abgesehen von dem kleinen Anteil, der regelrecht dissoziiert ist, kommt den Aminosäuren danach nicht der Charakter von Säuren zu, sondern von inneren Salzen, die ähnliches Verhalten zeigen wie z. B. Ammoniumacetat. Die Wirkung dieser Moleküle auf das Lösungsmittel müßte also etwa der von stark dissoziierten Säuren oder Salzen gleichkommen.

Glykokoll zeigt denn auch ein Verhalten hinsichtlich des Mol-Volumens, das die Ansicht von Nernst über die Wirkung der Zwitterionen stützen könnte. Innerhalb der durch die Löslichkeit gegebenen Grenzen nimmt das Lösungsvolumen mit der Verdünnung ab. Diese Abnahme scheint sogar unterhalb ein Prozent stärker hervorzutreten. Die Molekularrefraktion bleibt dagegen konstant und ist praktisch identisch mit dem berechneten Werte unter Zugrundelegung des Stickstoffäquivalentes für primäre Amine. Ganz anders dagegen verhält sich das Betain, bei dem der Verdünnungseinfluß im Sinne der Theorie von Nernst eigentlich noch stärker hervortreten sollte. Die Messungen ergeben aber gerade das Gegenteil. Das Lösungsvolumen nimmt zu mit steigender Verdünnung, um von etwa 20% an einen konstanten Wert anzunehmen, die Molekularrefraktion dagegen wächst in dem untersuchten Konzentrationsbereich um etwa 0,2 Einheiten, bleibt aber bedeutend unter dem mit dem Stickstoffäquivalent für ter-

[18]) Bjerrum, Ztschr. f. phys. Chemie 104 S. 147 (1923).

tiäre Amine berechneten Werte. Die Tabelle gibt einen Vergleich der beiden Aminosäuren:

I. Glykokoll (Mol.-Vol. 47,58; MR ber. 16,31).

	p	Lös.-Vol. φ	MR	
1.	0,5	42,70		
2.	1,0	42,93		
3.	1,5	43,22		$\Delta_{\varphi} = 2{,}4$
4.	4,3	43,28	16,34	
5.	9,68	43,96	16,33	$\Delta_{MR} = 0{,}01$
6.	19,21	45,10	16,33	

II. Betain (Mol.-Vol. 93,24; MR ber. 30,59).

1.	3,1	97,92		$\Delta_{\varphi} = 0{,}59$
2.	12,8	97,83	29,49	
3.	20,8	97,91	29,45	$\Delta_{MR} = 0{,}17$
4.	31,8	97,74	29,43	
5.	55,2	97,33	29,32	

Die MR-Werte beziehen sich auf die rote Wasserstofflinie. Das unerwartete Verhalten des Betains [19]) ist vielleicht auf Hydratbildung zurückzuführen.

Tabelle IV.

Glykokoll in H_2O (Präp. von Kahlbaum).

		MR				
p	$d^{20}/_4$	H_α	D	H_β	H_γ	φ
4,352	1,01703	16,34	16,43	16,65	16,78	43,25
9,679	1,04006	16,33	16,42	16,62	—	43,96
19,214	1,08135	16,33	16,42	16,61	16,79	45,10
homogen		ber. 16,31	16,39	16,60	16,75	47,58
0,498	1,00038					42,70
0,998	1,0025					43,08
1,007	1,00256		mit dem großen Pyknometer			42,93
2,049	1,00701					43,20
4,314	1,01685					43,28

[19]) MR ber. = 30,59 f. 50% gef. = 29,34 Diff. = 1,25

Bei Berücksichtigung der von Ellerkamp (Diss. Münster 1925) angenommenen Abnahme des N^{III} Äquivalentes beim Übergang in N^{V} vermindert sich der Unterschied um 0,72 Einheiten. Es bleibt also immer noch eine Abnahme von 0,54 Einheiten gegenüber dem berechneten Werte.

Tabelle IV (Fortsetzung).

			n			
	$d^{20}/_4$	H_α	D	H_β	H_γ	φ
4,352		1,33908	1,34098	1,34525	1,34860	
9,679		1,34882	1,35079	1,35520	—	
19,214		1,36661	1,36869	1,37340	1,37723	
(eigenes Präp.)				MR		
5,994	1,02394	16,43	16,52	16,71	16,88	43,69
7,245	1,02926	16,39	16,48	16,67	16,83	43,90
10,718	1,04441	16,39	16,48	16,68	16,83	44,16
14,712	1,06148	16,36	16,45	16,65	16,81	44,17
1,510	1,00468					43,22
0,562	1,00064		mit dem großen Pyknometer			43,00

		n			
	H_α	D	H_β	H_γ	
5,994	1,34215	1,34404	1,34836	1,35179	
7,245	1,34436	1,34630	1,35062	1,35408	
10,718	1,35086	1,35282	1,35727	1,36078	
14,712	1,35815	1,35018	1,36474	1,36838	

Tabelle V.

Betain in H_2O.

			MR			
p	$d^{20}/_4$	H_α	D	H_β	H_γ	φ
3,122	1,00341					97,92
11,452	1,01746	29,51	29,64	29,94	30,18	97,96
12,798	1,01990	29,49	29,60	29,93	30,18	97,83
18,504	1,02982	29,45	29,58	29,90	30,12	97,86
20,818	1,03382	29,45	29,58	29,89	30,16	97,91
31,752	1,05405	29,43	29,54	29,87	30,12	97,74
55,180	1,073	29,32	29,45	29,77	30,02	97,33
homogen	1,256					93,24

		n			
	H_α	D	H_β	H_γ	
11,452	1,34806	1,34997	1,35428	1,35769	
12,798	1,35010	1,35199	1,35637	1,35985	
18,504	1,35875	1,36070	1,36519	1,36865	
20,818	1,36231	1,36429	1,36880	1,37245	
31,752	1,37995	1,38191	1,38675	1,39051	
55,180	1,42029	1,42301	1,42831	1,43257	

Schon Bredig [20]) stellte bei wäßrigen Betainlösungen (und Pyridin) in bezug auf die reinen Komponenten abweichendes Verhalten gegenüber elektrischen Schwingungen fest und erklärt dies ebenfalls mit der Annahme, daß das Betain in Lösung haupt-

[20]) Bredig, Ztschr. f. Elekrochemie 7, 767.

sächlich als Hydrat vorhanden sei. Nun ist zwar vom Betain ein festes Hydrat mit 1 H_2O bekannt. Es eignet sich jedoch wegen seiner starken Wasseranziehung schlecht zur Untersuchung.

Um den Einfluß des Hydratwassers festzustellen, wurde daher das Succinimid benutzt. Das Hydrat mit 1 aq ist ziemlich beständig. Seine Dichte wurde gefunden zu 1,377. Die Dichte des wasserfreien Succinimids ist 1,398. Sucht man nach der Mischungsregel aus dem Hydrat das Molekularvolumen der wasserfreien Verbindung zu berechnen wie bei den Lösungen, so zeigt sich kein additives Verhalten. Das berechnete Mol-Vol. liegt erheblich unter dem für wasserfreies Succinimid gefundenen Werte.

	Succ.	Succ. + 1 aq	
gef. Dichten	1,398	1,377	
ber. Mol-Vol.	70,84	66,97	Diff. 3,87

Durch Aufnahme von 1 aq tritt also eine bedeutende Kontraktion ein. In Lösung nimmt das Molekularvolumen über den gesamten Löslichkeitsbereich etwas ab, und zwar liegt diese Abnahme innerhalb der Fehlergrenze. Allerdings läuft die Verlängerung der Kurve auf den für ungelöstes Succinimid gefundenen Wert zu. Die Umrechnung der φ-Werte auf Succ. + 1 aq verringert kaum die Abweichungen gegenüber dem Wert für Succ. + 1 aq (aus der Dichte des festen Hydrates berechnet).

Die Molekularrefraktion des Succinimids bleibt konstant und liegt über dem berechneten Werte, wenn man (allerdings etwas willkürlich) das Stickstoffäquivalent für sekundäre Amine (= 2,604 für H_α) benutzt. Der für die rote Wasserstofflinie gefundene Mittelwert ist

$$MR = 22{,}87$$
$$\text{ber.} \quad 22{,}004$$
$$\text{Diff.} — \; 0{,}866$$

Diese erhebliche Differenz, die beim Betain nach der entgegengesetzten Seite liegt, wird wohl in der Hauptsache auf die Veränderlichkeit des N-Äquivalentes zurückzuführen sein.

Tabelle VIII.

Succinimid in H_2O.

p	$d^{20}/_4$	n H_α	MR	φ
5,378	1,01268	1,33909	22,84	72,32
12,992 "	1,03408	1,35062	22,88	72,75
13,571	1,03554	1,35152	22,89	72,83
20,127 "	1,05521	1,36211	22,87	72,60
4,315 "	1,00977			72,95
8,561	1,0217			72,61
8,736	1,02206			72,75
11,130	1,02868			72,84

Tabelle VIIIa.

Umrechnung auf **Succinimid + 1 aq.**

5,100	1,00977		90,99
15,356	1,03408		90,79
23,788	1,05521		90,74
homogen	1,377	Succ. 1 aq	85,01
	1,398	Succ. wasserfrei	70,84

Die umgerechneten Werte beziehen sich auf die mit " bezeichneten Werte der Tabelle VIII.

Tabelle IX.

NaCl in H_2O.

p	$d^{20}/_4$	φ	p	$d^{20}/_4$	n H_α	MR H_α
0,5	1,0019	15,6	7,988	1,05584	1,344996	9,17
1	1,0054	16,78	16,566	1,12059	1,360156	9,17
2	1,0126	17,01	21,368	1,15874	1,368813	9,15
4	1,0269	17,7	22,404	1,16723	1,370766	9,15
8	1,0560	18,52	23,633	1,17729	1,372940	9,14
24	1,1796	21,04	24,735	1,18648	1,375013	9,13
festes Salz	2,174	26,89	nach Wegner, Dissertation.			

Tabelle X.

KJ in H_2O $t = 19{,}5^0$.

p	$d^{19,5}/_4$	φ
5	1,036	45,05
10	1,076	46,11
15	1,118	47,54
20	1,164	47,89
30	1,2685	48,20
40	1,393	48,48
60	1,730	49,06
festes Salz	3,123	53,16

III. Nichtelektrolyte.

Ein Konzentrationseinfluß sollte, wenn er überhaupt wesentlich ist, am deutlichsten bei Nichtelektrolyten zu erkennen sein, da hier jeder Einfluß eines elektrostatischen Feldes fortfällt. Volumunterschiede können hier nur durch Veränderungen in den Molekülen selbst, etwa durch Hydratbildung oder Assoziation hervorgerufen werden. Als Beispiel für diesen Fall dienten Bestimmungen an Lösungen von Harnstoff und Acetamid [20a]). Bei Harnstoff zeigen die φ-Werte normales Verhalten, d. h. eine schwache Abnahme mit zunehmender Verdünnung, wie sie Kohlrausch und Hallwachs beispielsweise auch bei Rohrzucker feststellten. Erst unterhalb 1% tritt eine stärkere Kontraktion ein. Das Molekularvolumen schließt sich der φ-Kurve gut an. Demgegenüber nehmen die Refraktionswerte mit steigender Konzentration ab und nähern sich ebenfalls dem berechneten Werte.

Anders ist das Verhalten bei Acetamid. Hier bleiben sowohl Lös.-Vol. als auch Molekularrefraktion konstant. Das Lösungsvolumen ist um 4,2 größer als das Molekularvolumen, und die Molekularrefraktion liegt um 0,2 Einheiten über dem berechneten Werte. Die Verhältnisse werden durch folgende Tabelle veranschaulicht:

I. Harnstoff.

	1	2	3	4	ber. 5	Diff. 1—5
p	2,5	15,6	37,9	44,9		
φ	43,86	44,17	44,80	45,02	46,19	2,33
MR	13,84	13,77	13,75	13,73	13,59	0,25

Tabelle VI.

Harnstoff in H_2O.

p	$d^{20}/_4$	MR H_α	D	H_β	H_γ	φ
2,500	1,00503	13,84	13,97	14,13	14,27	43,86
15,602	1,04116	13,77	13,86	14,07	14,23	44,17
37,856	1,10502	13,75	13,84	14,04	14,19	44,80
44,683	1,12546	13,73	13,82	14,02	14,19	44,93
44,873	1,12523	13,73	13,82	14,02	14,19	45,02
homogen	1,30 ber.	13,59	13,67	13,88	14,02	46,19
0,408	0,99934					43,70
0,505	0,99961		mit dem großen Pyknometer			43,70
1,318	1,00178					43,98
20,289	1,05442					44,35

[20a]) Hierzu muß auch Succinimid gerechnet werden.

Tabelle VI (Fortsetzung).

	n			
	H_α	D	H_β	H_γ
2,500	1,33482	1,33672	1,34091	1,34424
15,602	1,35409	1,35616	1,36087	1,36460
37,856	1,38917	1,39164	1,39722	1,40146
44,683	1,40045	1,40300	1,40893	1,41376
44,873	1,40044	1,40296	1,40880	1,41366

Tabelle VII.

Acetamid in H_2O.

		MR				
p	$d^{20}/_4$	H_α	D	H_β	H_γ	φ
6,838	1,00286	15,07	15,19	15,38	15,52	55,16
48,572	1,03252	15,01	15,10	15,31	15,48	55,11
63,967	1,04004	15,01	15,09	15,31	15,48	55,44
homogen	1,159	14,79	14,87	15,07	15,21	50,95
15,802	1,00955	15,04				54,96
1,794	0,99945					55,15
2,602	0,99991					55,34
5,070	1,00157	15,08				55,36

	n			
	H_α	D	H_β	H_γ
6,838	1,33903	1,34101	1,34529	1,34868
48,572	1,38874	1,39113	1,39672	1,40132
63,967	1,40668	1,40913	1,41530	1,42031
5,070	1,33698			
15,802	1,34955			

II. Acetamid.

	1	2	3	4	5	ber. — extrapol.
p	2,6	5,1	15,8	48,6	64,0	
φ	55,34	55,36	54,96	55,11	55,20	50,95 — 55,15
						Diff. 4,2
MR		15,08	15,04	15,01	15,01	14,79 — 14,99
						Diff. 0,2

Für die große Differenz zwischen φ und dem Molekularvolumen von Acetamid geben auch Molekulargewichtsbestimmungen aus der Gefrierpunktserniedrigung keine Erklärung. Die Ergebnisse mögen hier folgen:

p	Δt	Mol.-Gew.	theor.
1,80	0,580	58,57	59,05
5,07	1,694	58,59	
13,32	4,660	61,27	
13,31	4,666	61,14	
15,80	5,651	61,72	

Der Einfluß des Lösungsmittels ist demnach gering, wirkt sich aber verschieden aus bei den beiden Substanzen. Dieser Konzentrationseinfluß scheint also keiner allgemeinen Regel unterworfen zu sein, sondern von Fall zu Fall zu wechseln, was ja auch durch andere Messungen wahrscheinlich gemacht wird. Das weist auf Faktoren hin, die für den gelösten Stoff spezifisch sind; als solche kommen u. a. Assoziation und Solvat-(Hydrat-)Bildung in Betracht.

Zusammenfassung.

Betrachten wir nun das Gesamtergebnis der vorliegenden Bestimmungen, so läßt sich für die Molekularrefraktion der Mehrzahl der untersuchten Stoffe in dem gegebenen Konzentrationsbereich eine weitgehende Konstanz feststellen. Eine Ausnahme bilden eigentlich nur Trichloressigsäure und Betain und in geringem Maße etwa noch Harnstoff (s. Tafel II). Größere Unterschiede ergeben sich für die φ-Kurven der verschiedenen Stoffe.

Es läßt sich dort sowohl eine Abnahme des Lösungsvolumens mit zunehmender Verdünnung feststellen (bei den Essigsäuren, Glykokoll, Harnstoff) als auch Konstanz (Acetamid) bzw. Abnahme (Betain, Succinimid). Am klarsten liegen wohl die Verhältnisse bei den drei Essigsäuren, von denen die folgende Tabelle eine Übersicht gibt. Die Werte für φ und MR sind aus den Kurven interpoliert.

Trichloressigsäure				Monochloressigsäure			
p	φ	MR	α	p	φ	MR	α
5,6	82,95	28,61	0,81	5,1	60,20	17,70	0,05
40,0	89,37	28,19	0,22	21	61,43	17,69	0,019
61,0	93,00	28,00	0,06	60	63,60	17,67	0,0019
80,0	95,40			80	64,60		
ber.		27,43				17,75	

Essigsäure			
p	φ	MR	α
0,3	51,10	12,95	0,018
5,0	51,40	12,95	0,0042
20,0	52,0	12,94	0,0013
80,0	55,05		
ber.		13,03	

Den stärksten Gang zeigt also das Lösungsvolumen wie die Refraktion bei der Trichloressigsäure, mit dem eine erhebliche Änderung des Dissoziationsgrades parallel geht. Dagegen zeigen die beiden anderen Essigsäuren bei geringen Dissoziationsunterschie-

den Konstanz der Refraktion und einen viel geringeren Abfall des Lösungsvolumens als die Trichloressigsäure. Hallwachs fand einer α-Differenz von 0,75 entsprechend eine Refraktionszunahme von 0,58 Einheiten (auf die D-Linie bezogen bei 12,5°). Für 20° wurde oben für die H_α-Linie gefunden:

p	α	MR	$\Delta\alpha$	Δ_{MR}
5,6	0,81	28,61		
			0,75	0,60
60,0	0,06	28,01		

Auf Äquivalentgehalt bezogen zeigen die Kurven etwas stärkere Krümmung konkav zur Abszisse. In äthylalkoholischer Lösung ist dem geringeren Dissoziationsgrade entsprechend der Einfluß auf das Lös.-Vol. und die Mol-Refraktion geringer. Die Kurven haben einen flacheren Verlauf.

Nach Hallwachs und Röhrs wird die Änderung der Refraktion im wesentlichen bedingt durch den Gang von φ. Um die Abhängigkeit bequem verfolgen zu können, führte Hallwachs [21]) das Lös.-Vol. in die Refraktionsformel ein. Er kam auf diese Weise zu dem Schluß, „daß die im Gange des elektrischen Leitvermögens ihren deutlichsten Ausdruck findenden konstitutiven Einflüsse (Dissoziation) auf das Brechungsvermögen keinen erkennbaren Einfluß ausüben". Zu ähnlichen Ergebnissen gelangten Dijken, Zecchini, Tammann u. a.

Das Lös.-Vol. φ ist ein Maß für die durch Druck, Temperatur oder andere Kontraktionseinflüsse hervorgerufene Dichteänderung von Lösungen. Die Refraktionsformel sollte nun für das Bre-

---

[21]) Hallwachs, Ann. d. Phys. 53, 2 ff. Hallwachs geht aus von der Gladstone-Daleschen Formel

$$\left(\frac{n-1}{d}\right)$$

und rechnet nach der Formel

$$MR = 1000\, v\, \Delta n + (n_0 - 1)\varphi$$

Darin bedeutet:

v	Die Verdünnung
n	Die Differenz der Brechungsexponenten von Lösung und Lösungsmittel
n_0	den Brechungsindex des Lösungsmittels
n_0-1	ist für Wasser in großer Annäherung gleich $^1/_3$.

MR erscheint hier also als Funktion des „Molekularen Brechungsvermögens" $v\,\Delta n$ und des Lös.-Volumens φ.

chungsvermögen diese Einflüsse eliminieren. Nach Röhrs [22]) geschieht dies aber nur, wenn die Kontraktion in „mäßigen Grenzen" bleibt, und im allgemeinen erfolgt die Änderung von φ zu schnell, als daß dadurch die Zunahme der molekularen Brechungsdifferenz kompensiert werden könnte. Das heißt also: Dichte und Brechungsindex ändern sich nicht in gleichem Verhältnis. Röhrs behauptet nun, daß großen Differenzen von φ auch große Unterschiede in der Refraktion entsprechen und schließt daraus, daß nicht nur der Gang, sondern auch der Absolutwert der Refraktion vom Molekularvolumen bestimmt wird. Das scheint aber doch nicht genug begründet zu sein. Das von ihm selbst beigebrachte Material einschließlich der teilweise zu weit gehenden Folgerungen aus den Daten von Le Blanc und Hallwachs reicht nicht aus, seine Schlüsse einwandfrei zu belegen. Aus den in der vorliegenden Arbeit erlangten Werten für φ und MR geht nun hervor, daß das von Röhrs geforderte Verhalten durchaus nicht Regel ist. In der Mehrzahl der untersuchten Fälle kompensieren sich Brechungsexponent und Dichte in ihrer Wirkung auf die Mol-Refraktion. Das gilt für Essigsäure, Monochloressigsäure, Glykokoll und Acetamid. Bei Monochloressigsäure und Essigsäure stehen aber diesen konstanten MR-Werten große Änderungen (verhältnismäßig) von φ gegenüber, und Betain weist bei geringem Gang von φ in dem Konzentrationsbereich von 10 bis 50% einen Abfall der MR-Werte um 0,2 Einheiten auf. Dieser letzte Fall ist besonders bemerkenswert, weil hier eine Dilatation mit einer Zunahme des Brechungsvermögens verbunden ist.

Bei dieser Erörterung ist allerdings zu beachten, daß die Angaben von Hallwachs und Röhrs sich meist auf große Verdünnungen und zum Teil auf organische Lösungsmittel beziehen. Doch lassen sich zur Bestätigung des oben Gesagten Anschlußzahlen verdünnter Lösungen von Trichloressigsäure, Essigsäure und Na Cl von Hallwachs selbst und anderen heranziehen. Bei der Trichloressigsäure bleibt unterhalb der Verdünnung 3,93 die Molekularrefraktion praktisch konstant, während φ weiter abnimmt:

Verd.	α	MR	φ	$t = 12{,}5^0$
3,93	0,81	28,71	82,77	
62,96	0,96	28,72	80,91	

Bei der Essigsäure bleibt MR konstant bis zur Verdünnung 100, während φ eine ganz geringe Abnahme zeigt bei einer Zunahme des Dissoziationsgrades um 0,04.

[22]) Röhrs, Ann. d. Phys. 37, 323.

Für Na Cl stellte Wegner [23]) in einem Bereich von 7 bis 26% ebenfalls Konstanz der Mol-Refraktion fest, während φ mit zunehmender Verdünnung einen Abfall zeigt, der annähernd dem für Trichloressigsäure gefundenen entspricht. Nach Hallwachs bleibt MR auch bei großer Verdünnung noch konstant, φ dagegen nimmt weiter ab:

Verd.	MR	φ	α	$t = 14{,}1^0$
0,399	9,14	18,88	0,55	
191,7	9,18	15,87	0,94	

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den meisten untersuchten Salzen. Aus diesen Beispielen dürfte mit genügender Deutlichkeit hervorgehen, daß die Beziehungen zwischen Molekularrefraktion, Molekularvolumen und Dissoziation doch verwickelter sind und teilweise von anderen Einflüssen gestört werden. Eine erschöpfende Erklärung läßt sich auf Grund der hier erhaltenen Daten nicht geben. Im Einzelfalle lassen sich allerdings für das Verhalten einiger Stoffe gewisse Gründe anführen.

Betrachten wir zunächst die MR-Werte der Trichloressigsäure im Zusammenhang mit der Dissoziation. Wir sahen oben, daß unterhalb 5% ($\alpha = 0{,}81$) die Molekularrefraktion im wesentlichen konstant bleibt. Andererseits tritt für Lösungen oberhalb 60% ($\alpha = 0{,}06$) noch eine Erniedrigung der MR-Werte ein, die bei 100% (extrapoliert) 0,35 erreicht, das ist 36% der Gesamtdifferenz gegenüber einem Dissoziationsunterschiede von nur 0,06. Will man trotzdem mit Le Blanc [24]), Tammann [25]) und Hallwachs diesen Gang der Molekularrefraktion dem Einflusse des H· zuschreiben, so berechnet sich für vollständige Dissoziation eine Zunahme der Molekularrefraktion um 0,8 Einheiten. Das ist der Wert, den schon Hallwachs auf Grund seiner Bestimmungen an den Essigsäuren annahm. Um über diese Frage Klarheit zu bekommen, müßten weitere Versuche besonders mit Salzen starker organischer Säuren angestellt werden. Wenn wirklich bei der elektrolytischen Dissoziation nur dem H-Ion ein Einfluß auf das Brechungsvermögen zukommt, so müssen die MR-Kurven dieser Salze ähnlich verlaufen wie die der meisten anorganischen Salze, d. h. innerhalb enger Grenzen konstant bleiben. Nach den hier erhaltenen Zahlen für Elektrolyte und Nichtelektrolyte erscheint es überhaupt zweifelhaft, ob der Dissoziationseinfluß sich von den

[23]) Wegner, Dissertation, Berlin 1899.
[24]) Le Blanc, Ztschr. f. phys. Chemie 19, 263.
[25]) Tamman, Ztschr. f. phys. Chemie 21, 543.

anderen Einflüssen trennen läßt. Eine Zusammenfassung der Konzentrationseinflüsse unter einheitlichen Gesichtspunkten läßt sich an den hier untersuchten Stoffen nicht gewinnen.

Der Satz von Röhrs über den Einfluß des Lösungsmittels bestätigt sich nur insofern, als die Absolutwerte der Molekularrefraktion vom Lösungsmittel abhängen. Bei Trichloressigsäure sind die MR-Werte in Alkohol niedriger als in Wasser, bei Essigsäure etwas höher. Im letzten Falle bleibt allerdings die Differenz gegenüber den wäßrigen Lösungen innerhalb der Fehlergrenze. Die φ-Werte sind in beiden Fällen größer als in Wasser. Die Kurven schneiden sich in den für die homogenen Stoffe gefundenen bzw. extrapolierten Werten.

Der Zusammenhang des Lös.-Vol. mit der Dissoziation wurde schon besprochen. Daß ein bedeutender Einfluß der Dissoziation auf das Lösungsvolumen vorhanden ist, geht klar aus dem Verhalten der Trichloressigsäure und indirekt aus der Konstanz von φ in verdünnten Lösungen der Essigsäure hervor. Für schwach dissoziierte Lösungen läßt sich Nernsts Theorie der Elektrostriktion nicht ohne weiteres anwenden, weil hier häufig der Dissoziationseinfluß zu gering ist im Vergleich zu anderen Einflüssen. Hier gilt dasselbe, was weiter oben schon für die Refraktion gesagt wurde. Heydweiller [26]) lehnt überhaupt die Elektrostriktion als Erklärung für das Verhalten der Elektrolyte ab und stellt lineare Beziehungen auf zwischen Dichte und Refraktion einerseits und Dissoziation andrerseits, indem er die Änderungen dieser Größen auf die Ionen verteilt. So gelangt er zu Moduln, aus denen sich die Änderungen vorausberechnen lassen. Er beschränkt sich auf die Untersuchung von Salzen, die ja im allgemeinen stark dissoziiert sind schon bei mäßigen Verdünnungen. Vielleicht würde auch für die Essigsäuren eine Berechnung im Sinne Heydweillers zu übersichtlicheren Verhältnissen führen. Doch muß dies weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Es bleibt hier nur noch eine kurze Erörterung anderer Einflüsse auf das Lösungsvolumen übrig. Im allgemeinen nimmt das Lösungsvolumen ab mit steigender Verdünnung. Das gilt durchweg von den untersuchten Elektrolyten. Bei den Nichtelektrolyten bilden Betain, Acetamid und Succinimid eine Ausnahme (s. Tafel I). Das Molekularvolumen der homogenen Stoffe schließt sich nicht immer dem Gange von φ an. Am auffälligsten tritt dies in Erscheinung bei Monochloressigsäure und Acetamid, bei denen

[26]) Heydweiller, Ann. d. Physik 27, 739; ebenda 41, 499.

das Molekularvolumen unterhalb der gefundenen φ-Werte liegt. Nicht so deutlich ist der Sprung bei Betain und Succinimid. Hier nimmt φ mit wachsender Konzentration ab und nähert sich dem Molekularvolumen der festen Stoffe. Beide bilden ein Hydrat mit 1 H_2O. Bei Succinimid ist das aus der Dichte des Hydrates berechnete Molekularvolumen um 3,9 cm^3 kleiner als das der festen Substanz. Das stimmt gut mit Heydweillers Angaben überein, wonach die durch Kristallwasserbindung der festen Salze hervorgerufene Kontraktion im Mittel 3,5 cm^3 beträgt für die Bindung von einem Mol H_2O (s. S. 16). Indessen findet hier die Ansicht Heydweillers, daß die in festem Zustande mit Kristallwasser verbundenen Moleküle in Lösung meistens die gleiche Anzahl Moleküle H_2O unter gleichen Kontraktionserscheinungen binden, keine Bestätigung. Im Gegenteil weisen Betain und Succinimid in Lösung eine Dilatation auf. Heydweiller fand ferner, daß die undissoziierten Moleküle vieler Salze in Wasser eine Volumzunahme erfahren. Diese Volumvergrößerung erklärt er durch die Annahme einer Auflockerung des Moleküls beim Lösungsvorgang. Bei diesen Salzen ist dann die durch die fortschreitende Dissoziation hervorgerufene Kontraktion um so größer. Ähnliche Verhältnisse könnten hier vorliegen bei Monochloressigsäure und Acetamid. Monochloressigsäure hat in konzentrierten Lösungen ein Molekularvolumen, das bedeutend über dem der festen Säure liegt. Von etwa 10% an findet indessen ein starker Abfall der φ-Kurve statt. Bei Acetamid fehlt die Dissoziation vollständig, ein Konzentrationseinfluß scheint auch nicht vorhanden zu sein. Die φ-Werte bleiben daher konstant, und zwar um 4,2 über dem Molekularvolumen. Für das Verhalten von Glykokoll und Harnstoff lassen sich vorläufig keine weiteren Gründe angeben. Essigsäure ist nach Nernst [27]) in Dampfform und wahrscheinlich auch in flüssigem Zustande polymerisiert. Der Abstieg der φ-Kurve mit der Verdünnung, der nach dem früher Gesagten nicht auf Dissoziationseinflüssen beruhen kann, ist vielleicht zurückzuführen auf einen allmählichen Zerfall der assoziierten Moleküle.

C. Methode.

Die Dichtebestimmungen der Lösungen erfolgten mit Ostwald-Sprengelschen Pyknometern. Für verdünnte Lösungen etwa unterhalb 3% wurde ein größeres benutzt von 36 cm^3 Inhalt, für kon-

[27]) Nernst, Lehrbuch S. 315.

zentriertere Lösungen genügte ein kleines von 7 cm³. Zur Feststellung der Genauigkeit wurde die Dichte von NaCl-Lösungen mit dem großen Pyknometer bestimmt und mit den von Kohlrausch [28]) angegebenen Werten verglichen. Diese Werte wurden aus seinen Zahlen für den molekularen Dichtezuwachs berechnet. Das Ergebnis war:

NaCl m	d gef.	nach K. ber.	Diff.
0,5	1,01924	1,01923	0,00001
0,1	1,01281	1,01281	0
0,02	0,99946	0,99947	0,00001

Die Übereinstimmung ist befriedigend. Die Unsicherheit beträgt höchstens zwei Einheiten der 5. Dezimale. Diese Genauigkeit genügt für den gemessenen Konzentrationsbereich. Die Temperatur wurde in einem großen Thermostaten mit Regulator und elektrischer Rührvorrichtung auf 1/100° konstant gehalten. Alle Messungen wurden bei 20° ausgeführt. Die Dichten beziehen sich auf Wasser von 4°.

Die Berechnung des molekularen Lösungsvolumens geschah nach Traube unter der Annahme, daß die Kontraktion bzw. Dilatation dem gelösten Stoffe zuzuschreiben sei, willkürlich insofern, als aus den meisten Messungen auf eine Wechselwirkung zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel geschlossen werden muß. Die für unseren Fall einfachste Formulierung des Lösungsvolumens ist:

$$\varphi = \frac{M}{p} \cdot \left(\frac{100}{d} - \frac{100 - p}{d_0} \right).$$

Hier bedeutet M das Mol-Gewicht des gelösten Stoffes, p den Prozentgehalt, d und d_0 die Dichten der Lösung und des Lösungsmittels. Diese Formel ist identisch mit der von Traube angegebenen und der von Walden u. a. auf die Verdünnung v bezogenen Fassung:

$$\varphi = \frac{M}{d_0} - 1000\, v \left(\frac{d - d_0}{d_0} \right).$$

Die Lösungen wurden in der Regel durch Wägung in einigen Fällen durch Verdünnen konzentrierter Lösungen bereitet. Alle Wägungen wurden auf das Vakuum reduziert. Die Säurelösungen wurden zur Kontrolle mit 1/10 n NaOH titriert und wenn nötig

[28]) Kohlrausch, Ann. d. Pphys. 53.

die Differenzen ausgeglichen. Die Dichtebestimmungen wurden doppelt ausgeführt und bei Wägungsdifferenzen, die selten über 0,3 mg hinauskamen, das Mittel genommen.

Die Brechungsexponenten wurden mit dem verbesserten Pulfrichschen Refraktometer gemessen. Zur Vermeidung von Verdunstungsverlusten trat an Stelle des üblichen Silberkühlers ein in den Trog eingeschliffener Glaskühler. Aus einem Thermostaten wurde mittels einer Zentrifugalpumpe Wasser durch Prismenmantel und Kühler gedrückt. Auf diese Weise gelang es, die Temperatur der untersuchten Lösung auf 1/10° konstant zu halten und die Differenzen in den abgelesenen Winkeln auf ein Minimum herabzudrücken.

Die Berechnung der Molekularrefraktion nach der Mischungsregel von Biot-Arago erfolgte ausschließlich auf Grund der Lorenz-Lorentzschen Formel, die als am besten theoretisch begründet heute fast allgemein in Gebrauch ist. Nach Lorenz-Lorentz ist die Molekularrefraktion

$$MR = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}.$$

Für Lösungen ergibt sich nach der Mischungsregel, wenn man die spezifische Refraktion $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$ für Lösung, gelösten Stoff und Lösungsmittel mit N, N′ und N_0 bezeichnet:

$$100\,N = p\,N' + (100 - p)\,N_0$$

daraus:

$$N' = \frac{100\,N - (100 - p)\,N_0}{p}$$

und für die Molekularrefraktion:

$$MN' = MR = \frac{100\,N - (100 - p)\,N_0}{p} \cdot M.$$

Eine Grenze für die Bestimmung der Refraktion bestand einerseits in der Löslichkeit der Substanzen, andererseits in der Ungenauigkeit der Methode bei geringen Konzentrationen. Etwa von 5% an abwärts beeinflussen geringe Änderungen (Ablese- oder Versuchsfehler) der Brechungsindices die MR-Werte derart, daß sie bei der gleichen Lösung unter Umständen große Differenzen verursachen. Die Fehlergrenze schwankt mit der Substanz und Kon-

zentration. Im allgemeinen bleiben für MR die Abweichungen unterhalb 0,05. Um auch für verdünntere Lösungen brauchbare Werte zu bekommen, müßte zur Bestimmung von n eine Differentialmethode angewandt werden.

Die Dichteangaben für die festen Stoffe wurden zum Teil der Literatur (Landolt-Börnstein) entnommen. Wo die verschiedenen Angaben Widersprüche aufwiesen oder die Dichte nicht bekannt war, wurde sie nach der Verdrängungsmethode mit einer geeigneten Benetzungsflüssigkeit in einem etwa 7 cm^3 fassenden Fläschchen-Pyknometer bestimmt. Die Ergebnisse und Literaturhinweise sind jeweils an der geeigneten Stelle in den Tabellen angeführt.

D. Präparate.

1. Trichloressigsäure, reines Präparat von Merck, Schmelzp. 55,5—57°; $d^{75}/_4 = 1{,}5829$ (Landolt-B.).
2. Monochloressigsäure.
   Präparat von Merck, Schmelzp. 65,5°
   $d^{18}/_4 = 1{,}65$ (Kohlr. u. Hallw., Ann. d. Phys. 53, 38).
3. Essigsäure.
   Präparat von Kahlbaum. Durch mehrmaliges Ausfrierenlassen wurde aus dem an sich reinen Präparat eine Fraktion gewonnen, die bei 16,5° schmolz. Dichte bestimmt zu $d^{20}/_4 = 1{,}04973$.
4. Glykokoll.
   Glykokoll wurde nach Kraut [29]) aus Monochloressigsäure und Ammoniak dargestellt. Das Präparat wurde in reinen farblosen Rhomben erhalten. Schmelzp. 234°; $d^{20}/_4 = 1{,}578$.
   Ein Vergleichspräparat von Kahlbaum ergab nur geringe Abweichungen, die innerhalb der Fehlergrenze liegen.
5. Betain.
   Betain wurde dargestellt aus dem salzsauren Präparat der Firma Dr. Hugo Stoltzenberg-Hamburg. Das salzsaure Betain wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Ag_2O versetzt und das überschüssige Silber mit H_2S entfernt. Aus der durch Zusatz von Tierkohle entfärbten und auf dem Wasserbade eingeengten Lösung kristallisierte das

[29]) Kraut, Ann. d. Chemie 266, 292.

wasserhaltige Betain aus, das durch mehrmaliges Umkristallisieren aus absolutem Alkohol wasserfrei erhalten wurde.

Ein Vergleichspräparat von Kahlbaum, das zur Entfernung des gebundenen Wassers ebenfalls mehrmals aus absolutem Alkohol umkristallisiert werden mußte, ergab übereinstimmende Werte.

6. Harnstoff.
   Präparat von Merck, wurde aus H_2O umkristallisiert. Schmelzp. 132°; d = 1,30 (Boedecker).
7. Acetamid wurde dargestellt aus NH_3 und Essigsäureanhydrid. Die um 220° übergehende Fraktion wurde aus Alkohol-Äther umkristallisiert und war völlig geruchlos. Schmelzp. 82—83°; d = 1,159 (Ber. 12,562).
8. Succinimid.
   Präparat von Kahlbaum, wurde aus trockenem Aceton umkristallisiert und hatte den Schmelzp. 125,5°; $d^{20}/_4 = 1{,}398$.
   Succinimid 1 aq wurde durch Kristallisation aus Wasser erhalten; $d^{20}/_4 = 1{,}377$.

Als Lösungsmittel wurde Leitfähigkeitswasser (zur Entfernung der Luft vorher ausgekocht) und absoluter Äthylalkohol verwandt. Der durch mehrstündiges Kochen mit CaO am Rückflußkühler entwässerte Alkohol wurde destilliert, blieb dann einige Tage über Tierkohle stehen und wurde in einer eingeschliffenen Apparatur rektifiziert.

Anhang.

Raumerfüllungszahlen nach Lorenz-Herz.

(Näheres siehe S. 4.)

Nach Lorenz [30]) fordert die Theorie (Zustandsgleichungen), daß die Raumerfüllungszahlen ψ zwischen 0,25 und 0,74 liegen, bezogen auf den Nullpunkt. Für den kritischen Punkt ist die mittlere Raumerfüllungszahl 0,141 und für den Siedepunkt 0,331.

In Tabelle XI wurden zur Berechnung von ψ die gefundenen φ-Werte und die MR-Werte für H_α benutzt. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die auf diese Weise erhaltenen Zahlen sich auf die Normaltemperatur von 20° beziehen und nicht auf übereinstimmende Zustände. Deshalb sind diese Zahlen nur insofern von Wert, als sie zeigen, daß die Raumerfüllungszahlen für die hier untersuchten Lösungen bei jedem Stoff ungefähr konstant bleiben. Für die Absolutwerte der Raumerfüllung sind sie aus dem oben angegebenen Grunde ohne Bedeutung. Es ist ja überhaupt fraglich, ob für bestimmte Zustände allgemein gültige Raumerfüllungszahlen bestehen, diese hängen vielmehr wahrscheinlich von der Konstitution der Stoffe ab und sind innerhalb verhältnismäßig weiter Grenzen veränderlich:

$$\psi = \frac{\Phi}{V} \text{ nach Lorenz}$$

$$= \frac{MR}{\varphi} \text{ in Tabelle XI.}$$

---

[30]) Lorenz, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit, 1922.

Tabelle XI.

Raumerfüllungszahlen nach Lorenz-Herz.

1. Trichloressigsäure.

p	MR	φ	ψ	
10	28,56	83,82	0,34	
20	28,44	85,50	0,33	
50	28,09	91,05	0,31	extrapol.
90	27,75	96,55	0,29	

2. Essigsäure.

5,856	12,95	51,50	0,25
48,743	12,94	53,32	0,24
100,0	12,93	57,19	0,23

3. Glykokoll.

4,352	16,34	43,25	0,38
9,679	16,33	43,96	0,37
19,214	16,33	45,10	0,36

4. Harnstoff.

10	13,81	44,15	0,31
20	13,78	44,30	0,31
50	13,71	45,10	0,30
100	13,59	46,19	0 29

5. Acetamid.

6,838	15,07	55,16	0,27
48,57	15,01	55,11	0,27
63,97	15,01	55,44	0,27

6. Succinimid.

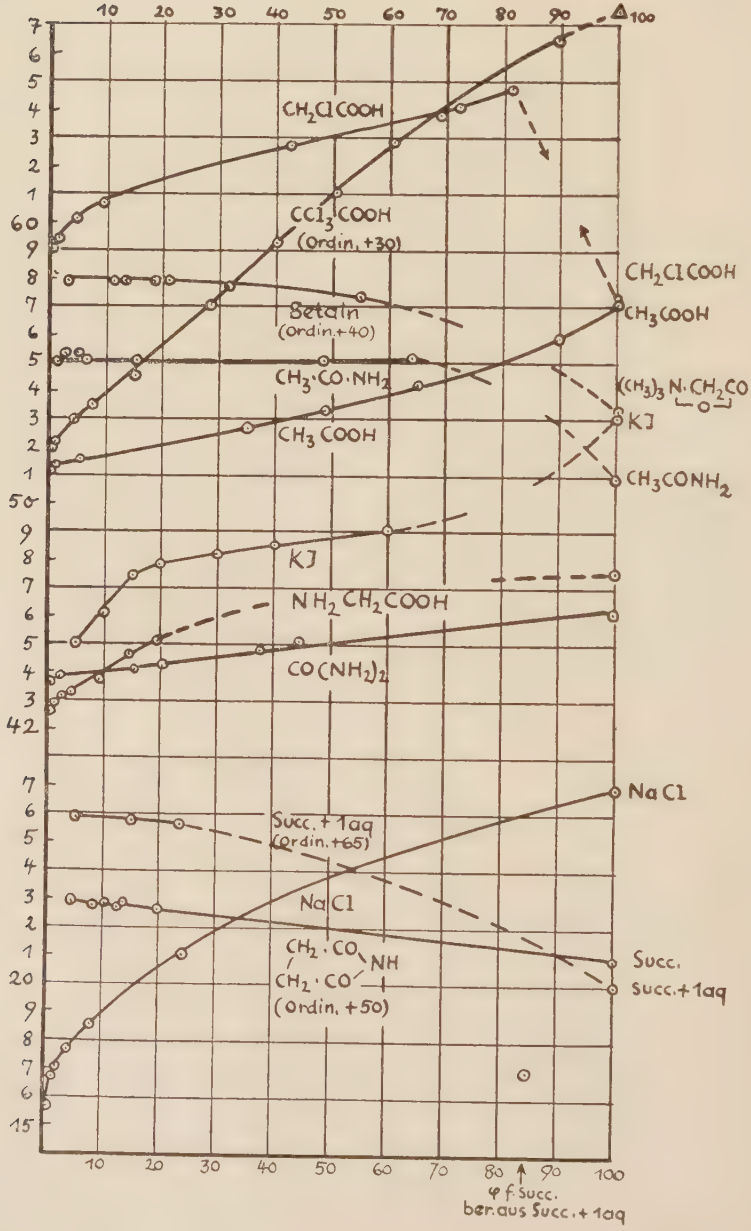
12,99	22,88	72,75	0,31
20,13	22,87	72,60	0,31

7. Betain.

3,12	29,50	97,92	0,30
11,45	29,51	97,96	0,30
18,50	29,45	97,86	0,30
31,75	29,43	97,74	0,30
55,18	29,32	97,33	0,30

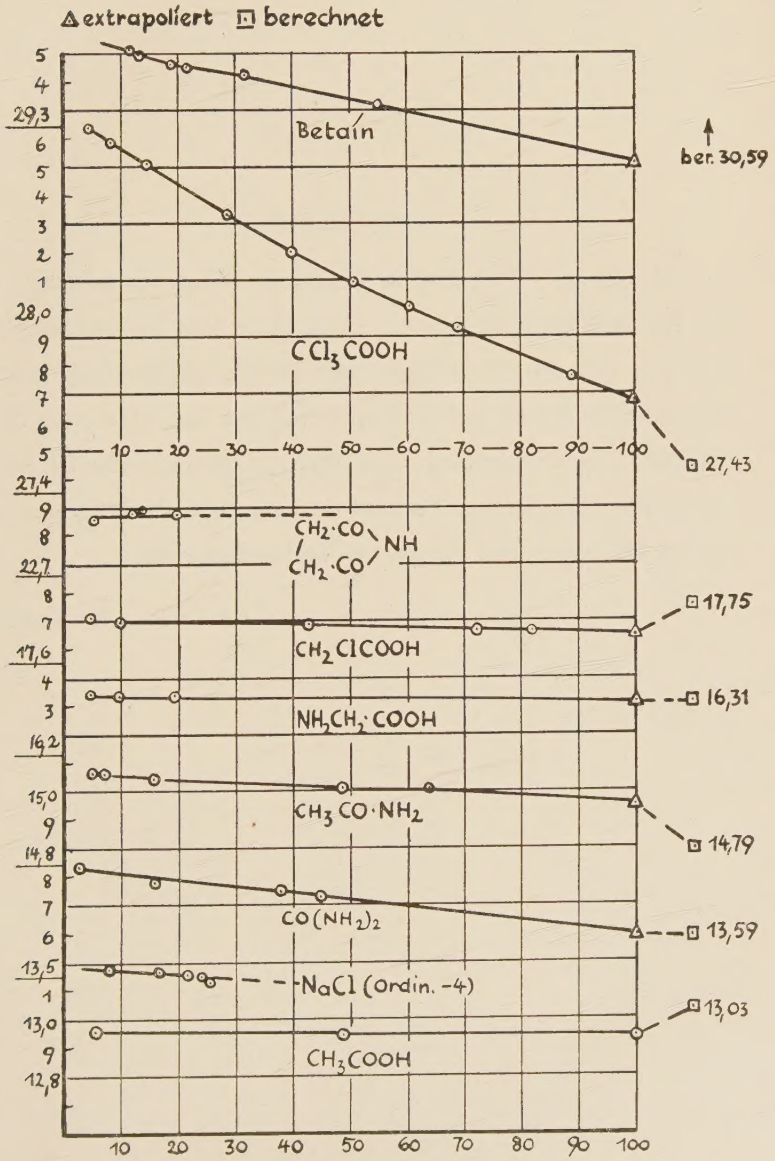
Tafel 1.

Molekulares Lösungsvolumen φ bei 20°.



Tafel 2.

Molekularrefraktionen für die H_α-Linie.



Lebenslauf.

Ich bin am 1. Juli 1898 in Wanne in Westfalen geboren. Von 1908 bis 1916 besuchte ich das Realgymnasium in Duisburg-Meiderich, an dem ich am 16. November 1916 die Reifeprüfung bestand. Dann war ich bis zu meiner Entlassung aus dem Heere am 22. Januar 1919 Kriegsteilnehmer. Von 1919 bis 1925 studierte ich an der Universität Münster und bestand dort im Dezember 1921 das erste und im Dezember 1922 das zweite Verbandsexamen.

Johannes Bresser.